



PATENT
81863.0020

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Yoshihiro YUU, et al.

Serial No: 10/648,040

Filed: August 26, 2003

For: LAMINATED PIEZOELECTRIC
ELEMENT, ACTUATOR AND
PRINTING HEAD

Art Unit: 2834

Examiner: Not assigned

I hereby certify that this correspondence
is being deposited with the United States
Postal Service with sufficient postage as
first class mail in an envelope addressed
to:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450, on

January 27, 2004

Date of Deposit

Rebecca L. Golden

Name

Signature

January 27, 2004

Date

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS

MAIL STOP PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents

P.O. Box 1450

Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2002-247321 which was filed August 27, 2002 and Japanese patent application No. 2003-087261 which was filed March 27, 2003, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

By:

Lawrence J. McClure

Registration No. 44,228

Attorney for Applicant(s)

Date: January 27, 2004

500 South Grand Avenue, Suite 1900
Los Angeles, California 90071
Telephone: 213-337-6700
Facsimile: 213-337-6701

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 7 日
Date of Application:

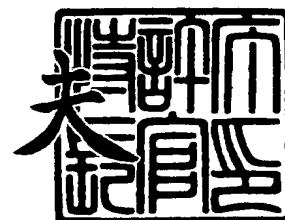
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 7 2 6 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 7 2 6 1]

出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 0000301981

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/045

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研
究所内

【氏名】 由宇 喜裕

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研
究所内

【氏名】 岩下 修三

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研
究所内

【氏名】 高橋 大輔

【特許出願人】

【識別番号】 000006633

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

【氏名又は名称】 京セラ株式会社

【代表者】 西口 泰夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-247321

【出願日】 平成14年 8月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005337

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層圧電体、アクチュエータ及び印刷ヘッド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の圧電セラミック層の積層体と、該積層体の表面及び／又は内部に設けられた電極とを具備し、厚みが $100\mu\text{m}$ 以下の積層圧電体において、前記電極が、銀を 71～99.9 体積％及びパラジウムを 0.1～30 体積％の割合で含む銀パラジウム合金であることを特徴とする積層圧電体。

【請求項 2】 前記電極が銀を 87 体積％以上含む銀パラジウム合金からなり、内部に発生する残留応力の大きさが 100MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の積層圧電体。

【請求項 3】 前記圧電セラミック層が、Pb を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の積層圧電体。

【請求項 4】 前記電極の少なくとも一部が、前記銀パラジウム合金の総量を 100 体積％とした時に、圧電性セラミックスを 16～60 体積％の割合で含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の積層圧電体。

【請求項 5】 前記圧電性セラミックスの平均結晶粒子径が $0.9\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 4 記載の積層圧電体。

【請求項 6】 前記圧電セラミック層の各層の厚みが $1\sim25\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の積層圧電体。

【請求項 7】 前記電極に電圧を印加したとき、d 定数の面内バラツキが $\pm 10\%$ 以内であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の積層圧電体。

【請求項 8】 前記電極と前記圧電セラミック層の密着強度が 1.25MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の積層圧電体。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の積層圧電体を具備することを特徴とするアクチュエータ。

【請求項 10】 前記積層圧電体が、支持部材に接合されてなることを特徴とするアクチュエータ。

【請求項 11】 振動板と、該振動板の上に設けられた内部電極と、該内部電極の上に設けられた圧電セラミック層と、該圧電セラミック層の上に設けられた複

数の表面電極とを具備するとともに、表面電極と内部電極とで挟持された圧電セラミック層からなる変位素子が前記振動板上に複数設けられてなることを特徴とする請求項9又は10記載のアクチュエータ。

【請求項12】請求項9乃至11のアクチュエータが、複数のインク加圧室とインクノズルとを備えた流路部材に接着され、該インク加圧室の空間が前記アクチュエータと当接していることを特徴とする印刷ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層圧電体、アクチュエータ及び印刷ヘッドに関し、例えば、燃料噴射用インジェクタ、インクジェットプリンタ、あるいは圧電共振子、発振器、超音波モータ、超音波振動子、フィルタあるいは加速度センサ、ノッキングセンサ、及びAEセンサ等の圧電センサなどに適し、特に、広がり振動、伸び振動、厚みたて振動を利用した印刷ヘッドとして好適に用いられる積層圧電体及びアクチュエータに関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来から、圧電磁器を利用した製品としては、例えば、アクチュエータ、フィルタ、圧電共振子（以下、発振子を含む概念である）、超音波振動子、超音波モータ、圧電センサ等がある。

【0003】

これらの中で、例えばアクチュエータは、電気信号に対する応答速度が μsec オーダーと非常に高速であるため、半導体製造装置のXYステージの位置決め用アクチュエータやインクジェットプリンタの印刷ヘッドに用いられるアクチュエータ等に応用されている。特に、最近のカラープリンタの高速化、低価格化により、インクジェットプリンタ等のインク吐出用アクチュエータへの使用要求が高まっている。

【0004】

例えば、厚みが数百 μm であり、圧電性セラミックス材からなるグリーンシー

ト表面に、電極ペーストを塗布・印刷して形成した内部電極を重ねて積層体を形成し、しかる後に、グリーンシートや内部電極に含まれるバインダーを除去するために該積層体を脱バインダー処理し、その後焼結して積層体を作成し、さらに、絶縁体、外部電極及びリード線を形成して作製され、内部電極材として銀-パラジウム合金を用いたアクチュエータが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

このようにして得られたアクチュエータは、同時焼成によるセラミックスと電極材の多層積層体の作製が容易であり安価に作製できるという特徴を有しており、インクジェットプリンタ用の印刷ヘッド、又はXYステージ位置決め装置などに好適に使用されている。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-121820号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に記載されたアクチュエータは、変位量が制限されるとともに、厚みが数十 μm 以下の圧電セラミック層が積層された薄層のアクチュエータの場合、又は全体の厚みが100 μm 以下のアクチュエータの場合、アクチュエータの厚みが非常に薄いため、焼成時に内部電極の収縮が原因で顕著な変形が発生するという問題があった。

【0008】

また、積層体内に残留応力が不均一に発生するため、一枚の素子内のd定数が部位によって大きな変動する原因となる。特に、上述のような薄層のアクチュエータでは、一基板内に多点のアクチュエータを構成した場合、各点での変位のバラツキが±10%を越えて大きく変動するという問題があった。

【0009】

そして、このようなアクチュエータを駆動し、制御するためには高価なICを用いる必要があるため、印刷ヘッド又はプリンタのコストが上昇し、しかも複雑

な制御を行わなければならないという問題があった。

【0 0 1 0】

さらに、アクチュエータの変位特性自体が低下するという問題があった。特に、最近進歩の著しい高精度プリンタにおいては、アクチュエータの変位を大きくするために、圧電セラミック層の厚みを小さくする傾向があり、特に、印刷ヘッドとして変位量の減少が顕著になった。

【0 0 1 1】

従って、本発明の目的は、 $100\mu\text{m}$ 以下の厚みでも圧電特性に優れ、焼成後の積層体の変形を防止し、一枚の素子内のd定数の面内バラツキが $\pm 10\%$ 以下であり、変位制御が容易な積層圧電体及びアクチュエータを提供することにある。

【0 0 1 2】

また、本発明の他の目的は、変位特性に優れた印刷ヘッドを提供することである。

【0 0 1 3】

【課題を解決するための手段】

本発明は、薄層の積層圧電体において、電極と圧電セラミックスとの濡れ性を向上させることによって密着性を高め、残留応力を低減して積層圧電体の変形を防止することができ、その結果、基板内のd定数を均一にできるという知見に基づくもので、これにより変位制御が容易で、圧電特性が安定したアクチュエータを実現できる。

【0 0 1 4】

即ち、本発明の積層圧電体は、複数の圧電セラミック層の積層体と、該積層体の表面及び／又は内部に設けられた電極を具備する厚みが $100\mu\text{m}$ 以下の積層圧電体において、前記電極が、銀を71～99.9体積%及びパラジウムを0.1～30体積%の割合で含む銀パラジウム合金であることを特徴とするものである。

【0 0 1 5】

特に、前記電極が銀を87体積%以上含む銀パラジウム合金からなり、内部に

発生する残留応力の大きさが100MPa以下であることが好ましい。

【0016】

全体の厚みが100 μ mを越える場合、電極の厚みに対して圧電セラミック層の厚みが大きいと、電極の収縮は厚み方向に起こるため、面方向の残留応力は小さいが、100 μ m以下の場合、電極の収縮がアクチュエータ全体の収縮に影響を及ぼし、電極と圧電セラミック層との収縮率に差が生じて、焼成後に大きな残留応力が発生することを知見した。

【0017】

そして、銀を87体積%以上含む銀パラジウム合金を用いて、焼成条件を制御することによって、残留応力を低減する効果が高くなる傾向があり、変位特性の優れた積層圧電体を実現でき、アクチュエータとして適応すると高性能印刷ヘッドを構成することが可能となる。

【0018】

特に、前記圧電セラミック層が、Pbを含有することが好ましい。これにより、電極を構成する上記組成の銀パラジウム合金との濡れ性をさらに改善することができる。

【0019】

また、前記電極の少なくとも一部が、前記銀パラジウム合金の総量を100体積%とした時に、圧電性セラミックスを16～60体積%の割合で含むことが好ましい。これにより、圧電セラミック層1との密着強度をさらに向上させ、積層圧電体の変形を効果的に抑制するとともに、低い導電性を維持することが可能となる。

【0020】

さらに、前記圧電性セラミックスの平均結晶粒子径が0.9 μ m以下であることが好ましい。これにより、電極の組織が均質となり、残留応力を低減することが容易となる。

【0021】

さらにまた、前記圧電セラミック層の各層の厚みが1～25 μ mであることが好ましい。これにより、アクチュエータの変位を大きくすることが可能となる。

【0022】

また、前記電極に電圧を印加したとき、 d 定数の面内バラツキが $\pm 10\%$ 以内であることが好ましい。これにより、一基板内に複数のアクチュエータを構成する場合、変位の制御に安価なICが使用することが可能となる。

【0023】

さらに、前記電極と前記圧電セラミック層の密着強度が 1.25MPa 以上であることが好ましい。これにより、安定した圧電特性を容易に維持することが可能となる。

【0024】

また、本発明のアクチュエータは、上記の積層圧電体を具備することを特徴とするものであり、これにより、信頼性が高く、圧電特性に優れた特性を有するアクチュエータを実現できる。

【0025】

特に、前記積層圧電体が、支持部材に接合されてなることが好ましい。これにより、変位バラツキを少なくし、安定化することができる。

【0026】

また、本発明の印刷ヘッドは、上記アクチュエータが、振動板と、該振動板の上に設けられた内部電極と、該内部電極の上に設けられた圧電セラミック層と、該圧電セラミック層の上に設けられた複数の表面電極とを具備するとともに、表面電極と内部電極とで挟持された圧電セラミック層からなる変位素子が複数設けられなることを特徴とする。このような印刷ヘッドは、変位特性に優れ、高画質、高精彩な印刷が可能になる。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明を、図を用いて説明する。図1は、本発明による一実施例の積層圧電体を示す断面図である。

【0028】

図1において、積層圧電体は、圧電セラミック層1の積層体と電極とで構成される。また、電極は、積層体の内部に存在する内部電極2と積層体の表面に存在

する複数の表面電極 3 とからなっている。そして、表面電極 3 にリード線を接続し、外部との電気接続を施すことによって、アクチュエータとして好適に使用することができる。

【0029】

本発明によれば、積層圧電体の総厚み T が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが重要であり、特に $85\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更には $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、各変位素子の変位を大きくすることができ、低電圧で高効率の駆動を実現できる。

【0030】

また、各圧電セラミック層の厚みが $1\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $3\sim 22\text{ }\mu\text{m}$ 、更には $5\sim 19\text{ }\mu\text{m}$ 、より好適には、 $7\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ であることが、クラックや破壊を効果的に防止して自形を保ちながら変位を大きくする点で好ましい。

【0031】

従来、総厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄層の圧電積層体では、圧電セラミック層の厚みが薄いため、焼成による変形が顕著となり、特に各圧電セラミック層 1 の厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下の圧電積層体では変形を抑制することが極めて困難であった。しかも、残留応力が圧電体の d 定数への影響が顕著であるため、一基板内で予測できない d 定数の変動が発生し、特に同一基板に複数の変位素子を有する圧電積層体では、アクチュエータとしての変位制御が困難であった。

【0032】

しかし、本発明によれば、 Ag-Pd 電極と圧電体間の濡れ性を高めて、密着強度を改善することにより、圧電特性を安定化させることができる。例えば、図 1 に示した本発明の積層圧電体からなるアクチュエータに周波数 20 KHz の交流信号を印加して駆動させると変位が安定し、従来 3 時間で変位が停止するという問題を解消することが可能となる。

【0033】

即ち、電極として、銀を $71\sim 99.9$ 体積% 及びパラジウムを $0.1\sim 30$ 体積% の割合で含む銀パラジウム合金を用いることが重要である。このような組成を有する電極は、圧電セラミックスとの濡れ性が高く、密着強度を改善できる

と考えられる。

【0034】

特に、圧電セラミック層1と電極2、3間の残留応力の低減のため、電極2、3の組成として、銀の下限值は80体積%、特に85体積%、更には90体積%が良い。また、銀の上限值は99.9体積%、特に97体積%、更には95体積%が良い。

【0035】

また、本発明によれば、同時焼成で作製する電極が銀を87体積%以上、特に90体積%以上、さらには93体積%以上含む銀-パラジウム合金からなり、焼成後のアクチュエータの内部に発生する残留応力の大きさを100MPa以下、特に85MPa以下、更には70MPa以下に制御することが好ましい。このように、銀成分を90体積%以上にすることにより電極の収縮による圧縮応力を低減する効果が期待でき、また、アクチュエータに発生する残留応力を100MPa以下に制御することにより、圧電セラミック層の容量低下を抑制し、ひいては変位素子の変位量低下を防止することができる。

【0036】

また、さらに密着強度を高め、残留応力を低減して圧電特性をより安定化させるため、電極の少なくとも一部、特に内部電極2が圧電性セラミックスを含むことが好ましい。この圧電性セラミックスは、銀パラジウム合金の総量を100体積%とした時に16~60体積%、特に18~50体積%、更には20~30体積%の割合で含まれるのが、圧電セラミック層1と電極間の密着強度を高めながら残留応力を低減させるために良い。

【0037】

さらに、上記圧電性セラミックスは、残留応力の均質化のため、その平均結晶粒子径が0.9 μ m以下、特に0.7 μ m以下、更には、0.6 μ m以下であることが好ましい。このように結晶粒子径を制御すると、残留応力が発生した場合でも、複数の変位素子に発生する残留応力の大きさが均一化され、ばらつきが小さいため、変位特性への影響が少なくなる。

【0038】

内部電極 2 及び表面電極 3 間に電圧を印加すると、その間に位置する圧電セラミック層 1 が変位するが、同一基板に複数の変位素子が形成されている場合、 d 定数の面内バラツキを $\pm 10\%$ 以内とすることにより、変位素子の変位制御を行う IC を安価なものを使用することができ、アクチュエータを含めたユニットを安価なものとすることができる。

【0039】

また、内部電極 2 と圧電セラミック層 1 の密着強度が 1.25 MPa 以上、特に 2 MPa 以上、更には 5 MPa 以上とすることにより、安定した圧電特性が得られ、アクチュエータ駆動時に圧電セラミック層 1 と電極 2、3 の剥離を抑制して駆動停止を回避することが可能となる。

【0040】

このような銀パラジウム合金、圧電セラミック層 1 を組み合わせることによって積層体の変形を抑制し、 d 定数の面内バラツキを抑制し、変位制御の容易な積層圧電体を得ることができる。そして、特に一基板内に複数のアクチュエータを構成させるような素子に応用すると、変位制御が容易となり安価な IC が使用できるという利点があり、本発明の積層圧電体を好適に使用できる。

【0041】

なお、本発明において、圧電性セラミックスとは、圧電性を示すセラミックスを意味し、Bi 層状化合物やタングステンプロズ構造物質、Nb 酸アルカリ化合物のペロブスカイト構造化合物、Pb を含有するジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) やチタン酸鉛等を含有するペロブスカイト構造化合物を例示できるが、これら中でも Pb を含むジルコン酸チタン酸鉛やチタン酸鉛が、電極との濡れ性を高め、電極との密着強度を高める点で好適である。

【0042】

即ち、A サイト構成元素として Pb を含有し、且つ、B サイト構成元素として Zr 及び／又は Ti を含有する結晶であり、特に、チタン酸ジルコン酸鉛系化合物であることが、より高い d 定数を有する安定な圧電焼結体を得るために好ましい。

【0043】

また、圧電セラミック層 1 が、Sr、Ba、Ni、Sb、Nb、Zn 及び Te のうち少なくとも 1 種を含むことが好ましい。これによって、より安定した圧電焼結体を得ることができ、例えば副成分として $Pb(Zn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 及び $Pb(Ni_{1/2}Te_{1/2})O_3$ とを固溶してなるものを例示できる。

【0044】

特に、A サイト構成元素として、さらにアルカリ土類元素を含有することが望ましい。アルカリ土類元素としては特に Ba、Sr が高い変位を得られる点で好ましく、Ba を 0.02～0.08 モル、Sr を 0.02～0.12 モル含むことが特に正方晶組成が主体の組成の場合に大きな変位を得るのに有利である。

【0045】

例えば、 $Pb_{1-x-y}Sr_xBa_y(Zn_{1/3}Sb_{2/3})_a(Ni_{1/2}Te_{1/2})_bZr_{1-a-b-c}Ti_cO_3 + \alpha \text{ wt \% } Pb_{1/2}NbO_3$ ($0 \leq x \leq 0.14$ 、 $0 \leq y \leq 0.14$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.002 \leq b \leq 0.01$ 、 $0.44 \leq c \leq 0.50$ 、 $\alpha = 0.1 \sim 1.0$) で表されものである。

【0046】

次に、本発明の積層圧電体の製造方法について、一例として PZT を圧電セラミックスとして用いた場合について説明する。

【0047】

まず、原料として、純度 99%、平均粒子径 $1 \mu m$ 以下の PZT 粉末を、圧電性セラミックス粉末として準備した。

【0048】

この圧電セラミックス粉末に適当な有機バインダーを添加してテープ状に成形し、作製したグリーンシートの一部に内部電極として Ag-Pd ペーストを塗布して積層し、所望の形状にカットする。これを、400℃程度で脱バインダーを行いその後焼成する。焼成後、表面に所望の電極を形成し分極して積層圧電体ができる。

【0049】

なお、グリーンシートを積層して積層体を作製する場合、該グリーンシートと

実質的に同一組成の圧電セラミックスと有機組成物からなる拘束シートを、上記積層体の両面若しくは片面に配置し、加圧密着を行うことが好ましい。このように拘束シートで外側のグリーンシートの収縮を抑制することによって、積層体のソリを低減するという効果が期待でき、支持部材との接着の際の応力低減を可能にする。

【0050】

さらに、焼結前生密度が 4.5 g/cm^3 以上であることが好ましい、焼結体密度を 4.5 g/cm^3 以上に上げることにより、より低温での焼成が可能であり、さらに生密度を上げると、Pbの蒸発を抑制することが可能である。

【0051】

本発明のアクチュエータは、上記の積層圧電体を具備するものであり、このようなアクチュエータは、高い変位を有するという特徴を有する。特に、前記積層圧電体が、支持基板に接合されてなるものであることが好ましい。

【0052】

本発明の積層圧電体は、一基板に複数の変位素子を備えており、インクジェット方式を利用した記録装置に用いられるインクジェット用印刷ヘッドに好適に用いることができる。

【0053】

例えば、図2(a)に示したインクジェット用印刷ヘッドは、圧電セラミック層11bの一方の主面に共通電極12を、他方の主面に個別電極13を形成した変位素子14を有し、複数の変位素子14が振動板11a上に設けられたアクチュエータ15が、複数の溝を並設し、溝をインク流路16a、各溝を仕切る隔壁12を具備する流路部材13と接合されてなる。

【0054】

接合は、振動板11aがインク流路11の空間と当接するように流路部材16に接着剤等を用いて接合するが、変位変位素子14の個別電極13の各々はインク流路16aの各々と対応するように設けられている。

【0055】

つまり、振動板11aの上に、共通電極12、厚さが $50 \mu\text{m}$ 以下の圧電セラ

ミック層 11b および個別電極 13 がこの順に積層され、個別電極 13 が圧電セラミック層 11b の表面に複数配列されたアクチュエータ 15 を、インク流路 11 の直上に個別電極 13 が配置されるように流路部材 16 に接着したものである。

【0056】

そして、個別電極 13 と共通電極 12 との間に駆動回路より電圧を印加し、電圧が印加され変位した変位素子に対応するインク流路 13a 内のインクを加圧し、変位素子 17 を振動させることによりインク流路 11 内のインクを加圧し、流路部材 13 の底面に開口させたインク吐出孔 18 よりインク滴を吐出させる。

【0057】

このような印刷ヘッドのアクチュエータとして本発明の積層圧電体を用いることによって、安価な IC を用いて印刷ヘッドを実現することができる。

【0058】

本発明の印刷ヘッド、変位特性に優れるため、高速で高精度な吐出という特徴が得られ、高速印刷に好適な印刷ヘッドを提供することができる。また、本発明の印刷ヘッドをプリンタに搭載することによって、例えば、上記の印刷ヘッドにインクを供給するインクタンクと、記録紙に印刷するための記録紙搬送機構とを備えているプリンタは、従来に比べて高速・高精度の印刷を容易に達成できる。

【0059】

【実施例】

実施例 1

本発明の積層圧電体を作製し、これをアクチュエータとしてインクジェット印刷ヘッドに応用した。

【0060】

まず、原料として、純度 99% 以上のチタン酸ジルコン酸鉛を含有する圧電セラミックス粉末を準備した。

【0061】

グリーンシートは、ジルコン酸チタン酸鉛を主成分とする圧電用のセラミック

材の粉末に、水系バインダーとしてブチルメタクリレート、分散剤にポリカルボン酸アンモニウム塩、溶剤にイソプロピルアルコールと純水を各々添加して混合し、このスラリーをドクタープレート法によりキャリアフィルム上に、厚さ $30\ \mu\text{m}$ のシート形状にて作製した。

【0062】

また、内部電極ペーストを、表1の組成に調合し、さらに、所望により、圧電用のセラミックス材の粉末を表1の組成になるように添加した。これらは、別々に有機バインダー及び有機溶剤を含むビヒクルで混合し、その後に両者を十分に混練して、内部電極ペーストを作製した。

【0063】

得られた内部電極ペーストを、グリーンシートの表面に厚さ $4\ \mu\text{m}$ で印刷し、内部電極を形成した。更に、内部電極が印刷された面を上向きにしてグリーンシートの2枚の間に内部電極ペーストを印刷しないグリーンシート1枚ずつ積層し、加圧プレスし、積層体を得た。

【0064】

この積層体を脱脂処理した後に、表1に示す温度、酸素99%以上の雰囲気中で2時間保持して焼結し、圧電セラミック層1と内部電極2とからなる積層体を作製した。それらの表面片側に表面電極3を形成した。表面電極3は、スクリーン印刷にてAuペーストを塗布し、一基板当たり600点形成した。これを $600\sim 800^\circ\text{C}$ で大気中で焼付けて形成した。

【0065】

最後に、表面電極3にリード線を半田で接続し、図1に示すような形状の変位素子を完成した。

【0066】

次に、d定数、密着強度を検討した変位素子について説明する。上記の積層圧電体を $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ に切断し、その片側のみを研磨し圧電セラミックス層のみを残す。この磁器の両主面にAu蒸着にて電極を形成した。その後、ダイシングにて長辺方向 12 mm 、短辺方向 3 mm に切り出し、シリコンオイル中で厚み方向に 3 kV/mm の直流電圧を5分間印加して分極を行った。この素子を

インピーダンスアナライザー（アジレントテクノロジー製 4194A）にて共振周波数、反共振周波数、共振抵抗、反共振抵抗、静電容量を測定しアルキメデス法より測定した密度より d_{31} を算出した。そして、 d_{31} の平均値との差を算出し、平均値に対する百分率のうち最大値を d_{31} バラツキとして表示した。

【0067】

変位量の測定は、図3に示したように、圧電セラミック層 21b を共通電極 2 と個別電極 23 で挟持してなる変位素子 24 が振動板 21a 上に複数設けられたアクチュエータを作製し、溝 26a と隔壁 26b を有する支持体 26 に接着して試料を作製した。

【0068】

そして、レーザードップラー変位計により溝 26a 側からアクチュエータにレーザビームを照射し、溝 26a の中心部及び周辺部 7 点を測定して変位を測定し、平均値を算出した。

【0069】

電極抵抗値は V I A 電極部 2 間を測定した。測定は、25℃においてインピーダンスアナライザー（アジレントテクノロジー製 4194A）を用いて行った。

【0070】

密着強度については、脱バインダー前の積層体表面に 2mm×2mm の部分電極を内部電極材と同じ電極材を印刷した後、焼前述の条件にて焼成し、その後 0.8mmφ の Cu 線を 2mm×2mm の部分電極上に半田にて接合し、引っ張り試験を行い測定した。結果を表1に示した。

【0071】

【表 1】

試料 No.	電極組成				厚み		製法	特性評価			
	Ag-Pd合金		セラミックス粉末		各層	全体	焼成 温度	d_{31} の バラツキ	変位	電極 抵抗	密着強度
	Ag	Pd	含有量	粒子径							
	体積%	体積%	体積%	μm	μm	μm	$^{\circ}\text{C}$	%	nm	Ω	MPa/mm^2
1	99.9	0.1	25	0.5	25	100	900	2	85	2	14
2	97	3	25	0.5	25	100	950	2	86	2	15
3	95	5	25	0.5	25	100	960	2	85	2	14
4	90	10	25	0.5	25	100	1000	2	85	2	15
5	85	15	25	0.5	25	100	1000	2	85	2	13
6	80	20	25	0.5	25	100	1000	3	86	2	10
7	75	25	25	0.5	25	100	1000	5	85	2	5
* 8	70	30	25	0.5	25	100	1000	11	86	2	1
* 9	65	35	25	0.5	25	100	1000	15	85	2	0.4
10	80	20	10	0.5	25	100	1000	10	85	2	5
11	80	20	16	0.5	25	100	1000	3	86	2	6
12	80	20	20	0.5	25	100	1000	2	85	2	7
13	80	20	30	0.5	25	100	1000	2	85	2	14
14	80	20	40	0.5	25	100	1000	2	85	2	14
15	80	20	50	0.5	25	100	1000	2	86	2	15
16	80	20	60	0.5	25	100	1000	2	85	2	15
17	80	20	70	0.5	25	100	1000	2	86	30	15
18	80	20	80	0.5	25	100	1000	2	86	1000	14
19	80	20	25	0.6	25	100	1000	3	86	2	10
20	80	20	25	0.8	25	100	1000	3	86	2	10
21	80	20	25	0.9	25	100	1000	3	86	2	10
22	80	20	25	1.0	25	100	1000	10	85	2	10
23	80	20	25	0.5	12	48	1000	2	85	2	10
24	80	20	25	0.5	15	60	1000	2	86	2	10
25	80	20	25	0.5	18	72	1000	2	85	2	10
26	80	20	25	0.5	20	80	1000	2	86	2	10
27	80	20	25	0.5	25	100	1000	2	85	2	10
* 28	80	20	25	0.5	30	1000	1000	2	20	2	10

* 印は本発明の範囲外の試料を示す

※ d_{31} のバラツキ=|基板内各部位の d_{31} - d_{31} 平均値|/ d_{31} 平均値

【0072】

本発明の試料No. 1～7及び10～27は、 d_{31} のバラツキが、10%以下であるとともに、密着強度が $5\text{MPa}/\text{mm}^2$ 以上であり、変位制御が容易に行うことができる積層圧電体であった。

【0073】

一方、銀が70体積%以下で本発明の範囲外の試料No. 8及び9は、 d_{31} のバラツキが11%以上と大きく、また、密着強度が $1.26\text{MPa}/\text{mm}^2$ 以

下と小さかった。

【0074】

また、全体の厚みが $1000\text{ }\mu\text{m}$ (1mm) で範囲外の試料 No. 28 は、変位が 20 nm と小さく圧電特性が非常に低いものであった。

【0075】

実施例 2

原料粉末として高純度の Pb_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BaCO_3 、 ZnO 、 SrCO_3 、 Sb_2O_3 、 NiO 、 TeO_2 の各原料粉末を、焼結体が $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y(\text{Zr}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_a(\text{Ni}_{1/2}\text{Te}_{1/2})_b\text{Zr}_{1-a-b-c}\text{Ti}_c\text{O}_3$ ($x=0.04$ 、 $y=0.02$ 、 $a=0.075$ 、 $b=0.005$ 、 $c=0.42$)、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.075}(\text{Ni}_{1/2}\text{Te}_{1/2})_{0.005}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ 、 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 及び BaTiO_3 で表される組成となるように、それぞれ所定量秤量した。

【0076】

上記の調製された粉体を、ボールミルにより湿式で 20 時間混合し、しかる後に、この混合物を脱水、乾燥した。その後、 900°C で 3 時間仮焼し、得られた仮焼物を再びボールミルで湿式粉碎した。

【0077】

その後、この粉碎物に有機バインダー、水、分散剤と可塑剤とを混合し、スラリーを作製し、薄いグリーンシートを成形するために一般的に用いられるロールコーター法により、焼成後の厚さが表に示すサイズになるように予め収縮率を考慮したグリーンシートを作製した。

【0078】

この後、金型を用いて上記グリーンシートを短形状に打ち抜き、複数枚の短形状シートを用意した。次に、この短形状シート面に、共通電極及び個別電極を Ag-Pd からなる電極用ペーストを用いてスクリーン印刷にて電極をグリーンシート表面に塗布した。

【0079】

次いで、電極を塗布したグリーンシート及び電極を塗布していないグリーンシートを、図1に示す構造になるように、即ち基板表面に複数の変位素子が形成されるように重ね、熱を加えて圧着し、積層アクチュエータ成形体を製作した。

【0080】

最後に、この成形体を400℃で脱脂した後、積層体を表1に示す条件で2時間の焼成を行い、アクチュエータを得た。

【0081】

得られたアクチュエータの厚みを磁器断面を研磨後、マイクロスコブによって測定した。また、圧電層と電極の密着状態を目視で確認し、剥離の有無を確認した。

【0082】

アクチュエータの残留応力は、コーリメータ径2mmφ、特性X線Fe、回折ピーク(2θ)126°の条件にてX線回折により求めた。なお、残留応力が圧縮の場合には符号をマイナスとした。

【0083】

また、実施例1と同様にして変位を測定した。結果を表2に示した。

【0084】

【表 2】

試料 No.	圧電セラ ミック層	電極組成		焼成条件		厚み		アクチュエータ		
		Ag	Pd	温度	O ₂ 濃度	各層	全体	残留応力	変位	電極 剥離
		種類	体積%	体積%	℃	%	μm	μm	MPa	
29	A1	70	30	1000	98	11	60	-150	22	なし
30	A1	80	20	1000	98	11	60	-110	48	なし
31	A1	87	13	1000	98	11	60	-90	60	なし
32	A1	90	10	1000	98	11	60	-70	72	なし
33	A1	93	7	980	98	11	60	-55	80	なし
34	A1	95	5	960	98	11	60	-50	82	なし
35	A1	97	3	950	98	11	60	-30	77	なし
36	A1	99	1	930	98	11	60	-20	70	なし
37	A1	90	10	1000	98	60	50	-100	40	なし
38	A1	90	10	1000	98	50	50	-90	50	なし
39	A1	90	10	1000	98	20	50	-80	60	なし
40	A1	90	10	1000	98	15	50	-75	70	なし
41	A1	90	10	1000	98	5	50	-67	75	なし
42	A1	90	10	1000	98	3	50	-70	80	なし
43	A1	90	10	950	98	11	45	-78	68	なし
44	A1	90	10	900	98	11	45	-80	65	なし
45	A1	90	10	1000	95	11	50	-80	68	なし
46	B1	90	10	1000	98	11	50	-80	55	なし
47	C1	90	10	1000	98	11	50	-75	50	なし
48	D1	90	10	1000	98	11	50	-80	30	なし
* 49	A1	90	10	1000	98	20	200	-85	15	なし

* 印は本発明の範囲外の試料を示す

A1: $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.02}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.075}(\text{Ni}_{1/2}\text{Te}_{1/2})_{0.005}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ B1: $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.075}(\text{Ni}_{1/2}\text{Te}_{1/2})_{0.005}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ C1: $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ D1: BaTiO_3

【0085】

組成が、 $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.02}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.075}(\text{Ni}_{1/2}\text{Te}_{1/2})_{0.005}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ である本発明の試料No. 29～44は、変位が20nm以上であった。そして、Agが87体積%以上、残留応力の大きさが100MPa以下の試料No. 31～44は、変位が35nm以上あった。

【0086】

特に、残留応力が85MPa以下の試料No. 32～36及び39～44は、変位が60nm以上、残留応力が75MPa以下の試料No. 32～36、40～42は、変位が70nm以上であった。

【0087】

また、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.075}(\text{Ni}_{1/2}\text{Te}_{1/2})_{0.005}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ 、 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 及び BaTiO_3 の組成である本発明の試料No. 45～48も、変位が30nm以上であった。

【0088】

【発明の効果】

本発明の積層圧電体は、銀パラジウム合金の組成を制御することにより、圧電セラミックスとの濡れ性を改善したことによって、密着性を高め、残留応力を低減し、積層圧電体の変形を防止するとともに、同一基板内に設けられた複数の変位素子の変位を容易に制御でき、アクチュエータとしてインクジェットプリンタの印刷ヘッドとして好適に用いることができる。

【0089】

アクチュエータの残留応力を厳密に制御することにより、アクチュエータを金属流路部材に接合されても、静電容量の低下が抑制され、インクジェット印刷ヘッドに用いた場合、高精度高速印刷可能なインクジェットプリンタを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の積層圧電体を示す概略断面図である。

【図2】

本発明の積層圧電体を適応した印刷ヘッドの概略断面図である。

【図3】

本発明の積層圧電体を評価するための構造体を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1、11b・・・圧電セラミック層

2 . . . 内部電極

3 . . . 表面電極

1 1 a . . . 振動板

1 2 . . . 共通電極

1 3 . . . 個別電極

1 4 . . . 変位素子

1 5 . . . アクチュエータ

1 6 . . . 流路部材

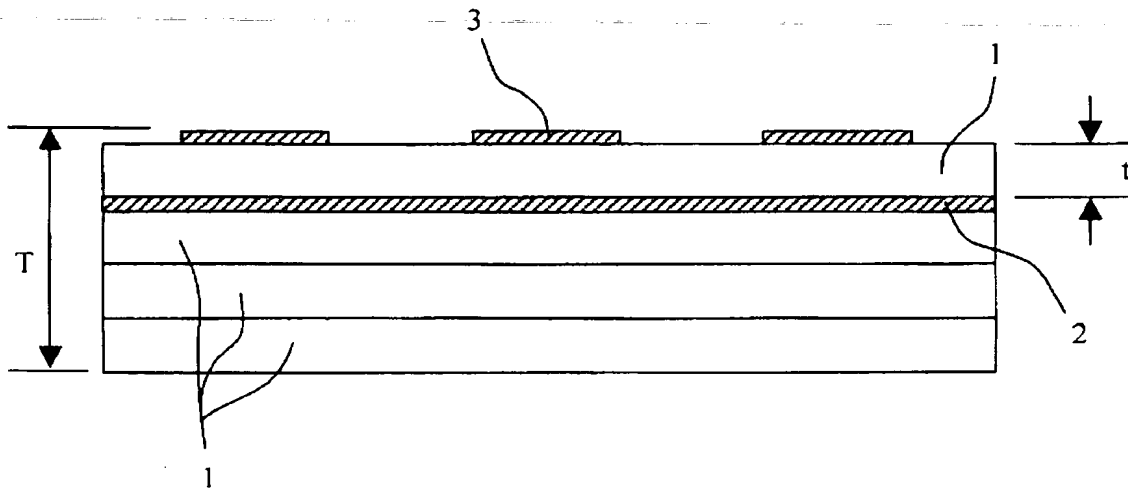
1 6 a . . . インク流路

1 6 b . . . 隔壁

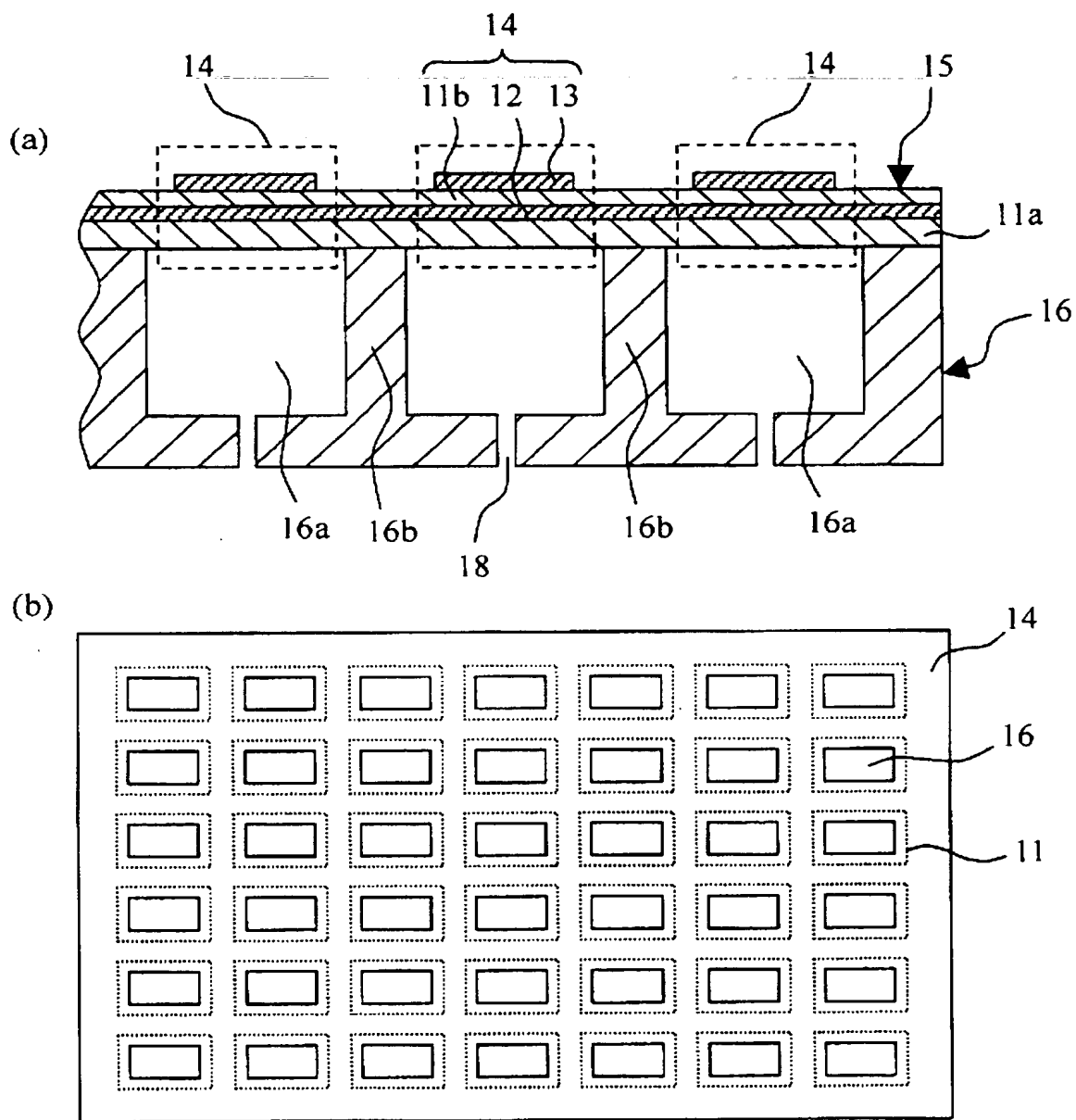
1 8 . . . インク吐出孔

【書類名】 図面

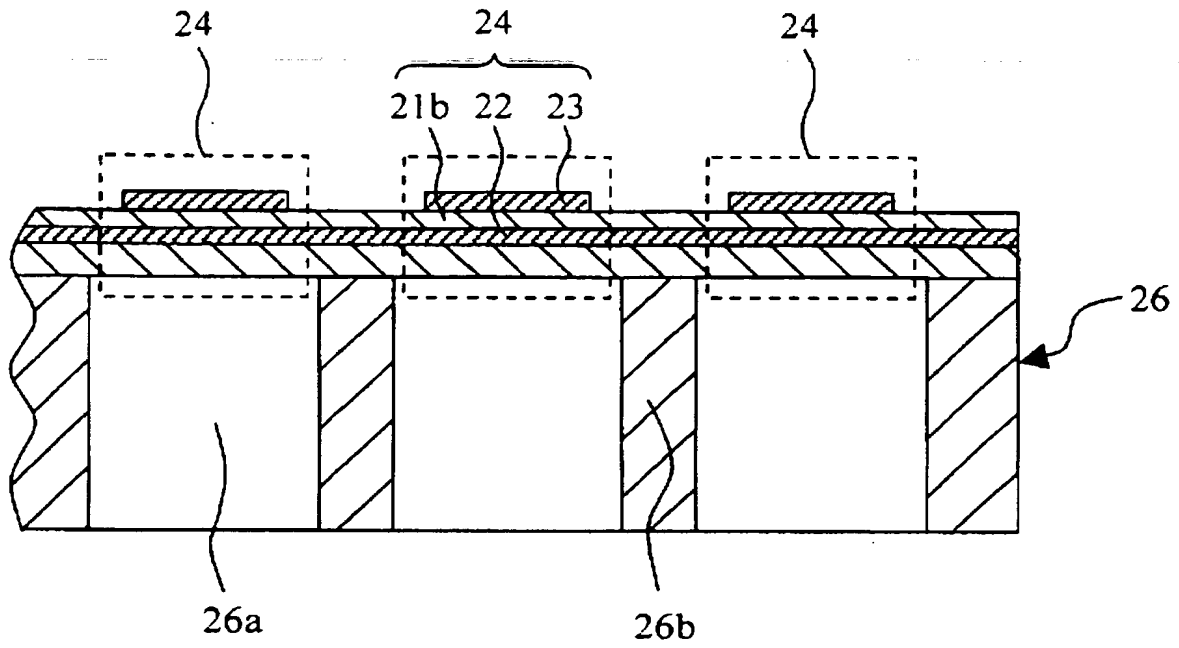
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】焼成後の積層体の変形を防止し、一枚の素子内のd定数の面内バラツキが±10%以下であり、変位制御が容易な積層圧電体及びアクチュエータを提供する。

【解決手段】複数の圧電セラミック層の積層体と、該積層体の表面及び／又は内部に設けられた電極とを具備し、厚みが100 μ m以下の積層圧電体において、前記電極が、銀を71～99.9体積%及びパラジウムを0.1～30体積%の割合で含む銀パラジウム合金であることを特徴とし、特に前記電極が銀を87体積%以上含む銀パラジウム合金からなり、内部に発生する残留応力の大きさが100MPa以下であることが好ましい。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 7 2 6 1		
受付番号	5 0 3 0 0 5 0 2 4 5 8		
書類名	特許願		
担当官	第二担当上席	0 0 9 1	
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日		

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 3 月 27 日
-------	------------------

次頁無



特願 2003-087261

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006633]

1. 変更年月日 1990年 8月10日
[変更理由] 新規登録
住 所 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
氏 名 京セラ株式会社
2. 変更年月日 1998年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
氏 名 京セラ株式会社